

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

JCS78 U.S. PRO  
10/003121  
12/06/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年12月 7日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-372408

出 願 人

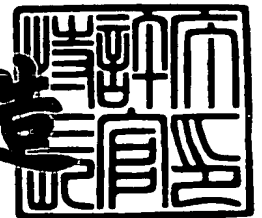
Applicant(s):

信越化学工業株式会社

2001年 8月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3075955

【書類名】 特許願

【整理番号】 12671

【提出日】 平成12年12月 7日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 G03F 07/00

【発明者】

    【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

    【氏名】 武田 隆信

【発明者】

    【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

    【氏名】 渡辺 修

【特許出願人】

    【識別番号】 000002060

    【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100079304

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

    【識別番号】 100103595

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 西川 裕子

【選任した代理人】

    【識別番号】 100107733

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 流 良広

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

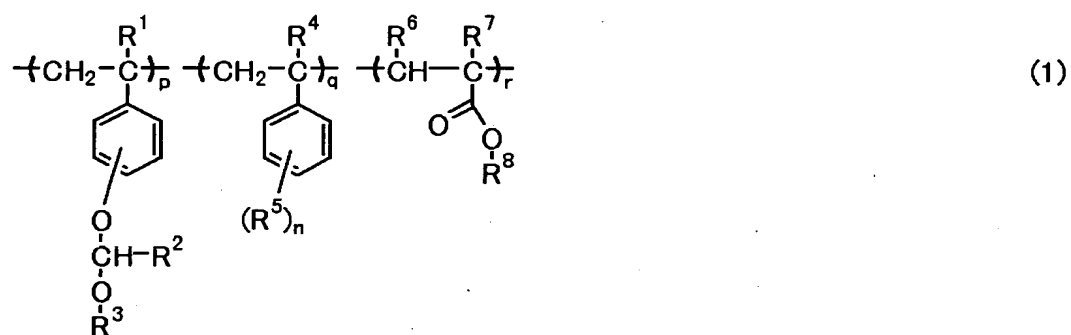
【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子化合物の製造方法及び該高分子化合物を用いたレジスト材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1)

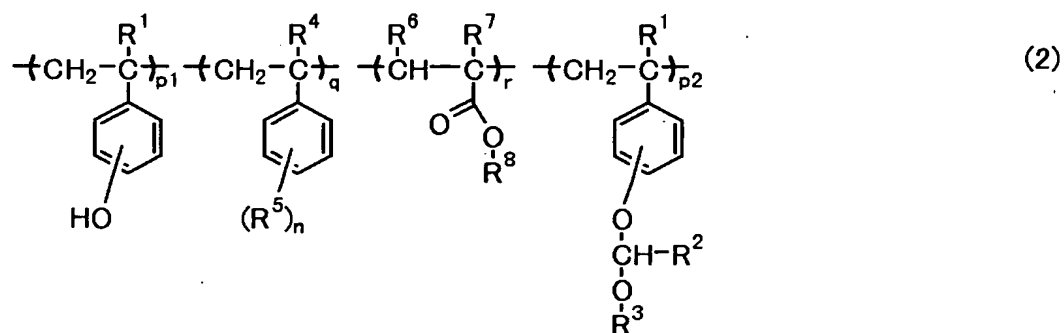
【化 1】



(式中、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は炭素数 1～10 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を表し、また  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は互いに結合して環を形成してもよい。 $\text{R}^5$ は水素原子、ヒドロキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換可アルコキシ基、又はハロゲン原子を表し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^4$ は水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ は水素原子、メチル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、又はハロゲン原子を表し、 $\text{R}^8$ は炭素数 4～20 の 3 級アルキル基を表す。また、 $n$ は 0 又は 1～4 の正の整数である。 $p$ 、 $r$ は正数、 $q$ は 0 又は正数である。)

で示される繰り返し単位を有する高分子化合物を酸触媒を用いて脱保護反応を行うことを特徴とする下記一般式 (2)

【化 2】



(式中、 $p1$ は正数、 $p2$ は 0 又は正数で、 $p1 + p2 = p$ であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 、

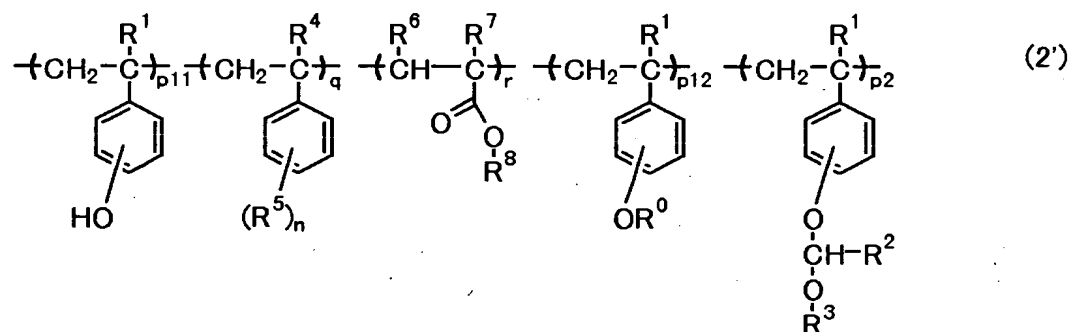
n、p、q、r は上記と同様の意味を示す。)

で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の製造方法。

【請求項 2】 一般式 (1) で示される繰り返し単位を有する高分子化合物がアニオン重合法により得られたものである請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 記載の方法で製造された上記一般式 (2) で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基に酸不安定基を導入して、下記一般式 (2') )

【化 3】



(式中、 $\text{R}^0$  は酸不安定基、 $p11$  は 0 又は正数、 $p12$  は正数で、 $p11 + p12 = p1$  であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 、 $n$ 、 $p1$ 、 $p2$ 、 $q$ 、 $r$  は上記と同様の意味を示す。)

で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の製造方法。

【請求項 4】 請求項 1、2 又は 3 記載の製造方法で得られた一般式 (2) で示される繰り返し単位を有する高分子化合物を含有するレジスト材料。

【請求項 5】 (A) 有機溶剤

(B) ベース樹脂として請求項 1、2 又は 3 記載の製造方法で得られた一般式 (2) 又は (2') で示される繰り返し単位を有する高分子化合物

(C) 酸発生剤

を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項 6】 (A) 有機溶剤

(B) ベース樹脂として請求項 1、2 又は 3 記載の製造方法で得られた一般式 (2) 又は (2') で示される繰り返し単位を有する高分子化合物

(C) 酸発生剤

(D) 溶解阻止剤

を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項 7】 更に、(E) 添加剤として塩基性化合物を配合したことを特徴とする請求項 5 又は 6 記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アセタール基で保護されたヒドロキシスチレンモノマーと(メタ)アクリル酸3級エステルモノマーを重合し、得られた高分子化合物を酸触媒を用いて、選択的脱保護反応を行い、製造されるヒドロキシスチレンと(メタ)アクリル酸3級エステルを含む高分子化合物をベース樹脂としてレジスト材料に配合することにより、露光前後のアルカリ溶解速度コントラストが大幅に高く、高感度で高解像性を有し、パターン形状が良好で、エッジラフネスが少ない特性を示す、特に超 L S I 製造用の微細パターン形成材料として好適な化学増幅ポジ型レジスト材料等のポジ型レジスト材料及び上記ベース樹脂の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

近年、L S I の高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められているなか、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィが有望視されている。遠紫外線リソグラフィは、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の加工も可能であり、光吸収の低いレジスト材料を用いた場合、基板に対して垂直に近い側壁を有したパターン形成が可能になる。

【0003】

近年開発された酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料(特公平2-27660号公報、特開昭63-27829号公報等記載)は、遠紫外線の光源として高輝度なKrFエキシマレーザーを利用し、感度、解像性、ドライエッチング耐性が高く、優れた特徴を有した遠紫外線リソグラフィに特に有望なレジスト材料として期待されている。

【0004】

このような化学増幅ポジ型レジスト材料としては、ベースポリマー、酸発生剤からなる二成分系、ベースポリマー、酸発生剤、酸不安定基を有する溶解阻止剤からなる三成分系が知られている。

【 0 0 0 5 】

例えば、ヒドロキシスチレンと、（メタ）アクリル酸 3 級エステルとの共重合体を使用したレジスト材料が報告されているが（特開平 3 - 2 7 5 1 4 9 号公報、特開平 6 - 2 8 9 6 0 8 号公報）、この種のレジスト材料は耐熱性や、露光後のパターン形状が悪い等の問題があり、また解像性能も満足できるものではなかった。これらの 1 つの原因として、ヒドロキシスチレンと、（メタ）アクリル酸 3 級エステルとの共重合体を合成する製造方法が、アセトキシスチレンモノマーと（メタ）アクリル酸 3 級エステルモノマーを重合後、得られた高分子化合物のアセトキシ部位を脱保護し製造する方法、ヒドロキシスチレンモノマー、（メタ）アクリル酸 3 級エステルモノマーを直接重合する製造方法（特開昭 6 1 - 2 9 1 6 0 6 号公報）しか報告されていないことが挙げられ、これら製造方法では、ラジカル重合法、カチオン重合法でのみ重合可能で、得られる高分子化合物の分子量分布も非常に広いものしか製造できないからであった。

【 0 0 0 6 】

現在、更に高解像度化が進むにつれ、露光後のパターン形状が良好で、エッジラフネスが少ない特性を示すレジスト材料が望まれている。

【 0 0 0 7 】

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、従来のポジ型レジスト材料を上回る高感度及び高解像度、露光余裕度、プロセス適応性を有し、露光後のパターン形状が良好であり、エッジラフネスが少ない特性を示すポジ型レジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料及びこのレジスト材料のベース樹脂となる高分子化合物の製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 8 】

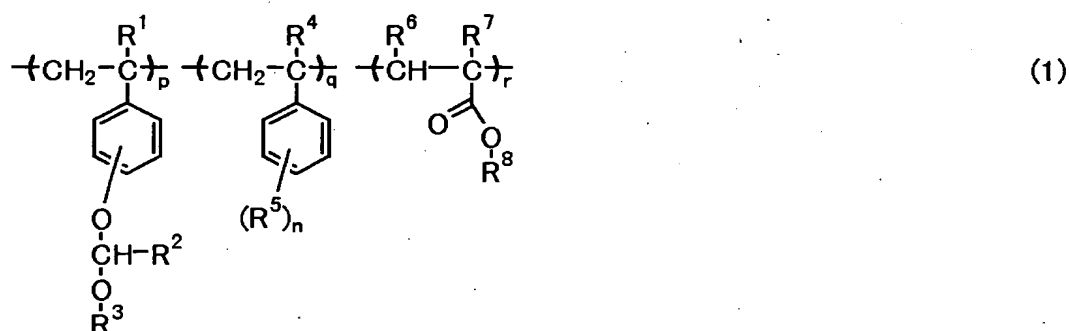
【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、アセタール基で保護されたヒドロキシスチレンモノマーと（メタ）アクリル酸 3 級エステルモノマ

ーを重合し、得られた下記一般式（１）で示される繰り返し単位を有する高分子化合物を酸触媒を用いて、選択的脱保護反応を行い、製造される下記一般式（２）で示されるヒドロキシスチレンと（メタ）アクリル酸３級エステルを含む繰り返し単位を有する高分子化合物、特に重合方法としてアニオン重合法を用いて得られた式（１）の繰り返し単位を有する高分子化合物を酸触媒の存在下に脱保護反応を行って製造された式（２）の繰り返し単位を有する高分子化合物をベース樹脂としてレジスト材料に配合することにより、レジスト膜の溶解コントラスト、解像性が高く、露光余裕度があり、プロセス適応性に優れ、露光後のパターン形状が良好であり、エッジラフネスが少ない特性を示す。これらのことから実用性が高く、超ＬＳＩ用レジスト材料として非常に有効であることを知見した。

【０００９】

【化４】

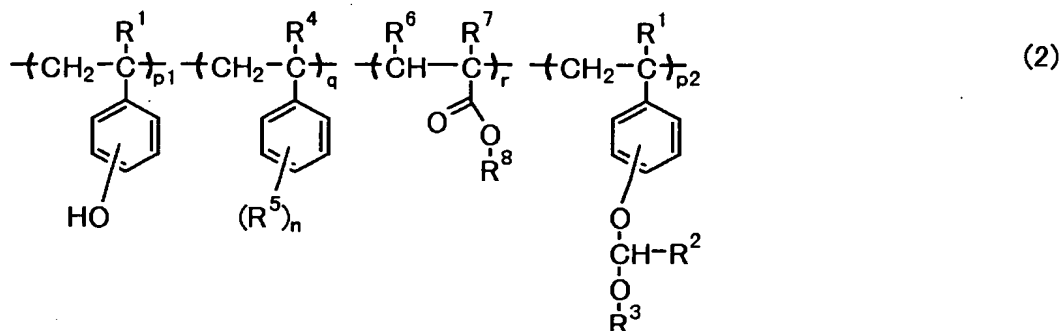


（式中、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は炭素数１～１０の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を表し、また $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は互いに結合して環を形成してもよい。 $\text{R}^5$ は水素原子、ヒドロキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換可アルコキシ基、又はハロゲン原子を表し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^4$ は水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ は水素原子、メチル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、又はハロゲン原子を表し、 $\text{R}^8$ は炭素数４～２０の３級アルキル基を表す。また、 $n$ は０又は１～４の正の整数である。 $p$ 、 $r$ は正数、 $q$ は０又は正数である。）

【００１０】



【化5】



(式中、 $p_1$ は正数、 $p_2$ は0又は正数で、 $p_1 + p_2 = p$ であり、 $R^1 \sim R^8$ 、 $n$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ は上記と同様の意味を示す。)

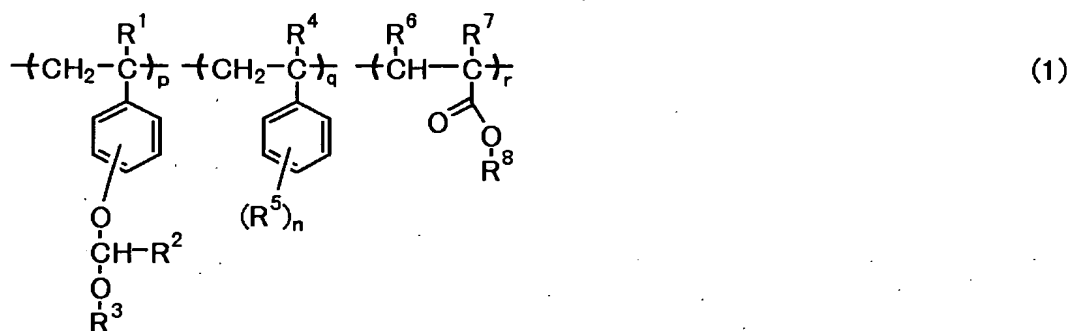
【0011】

従って、本発明は、下記高分子化合物の製造方法及びレジスト材料を提供する。

請求項1：

下記一般式(1)

【化6】

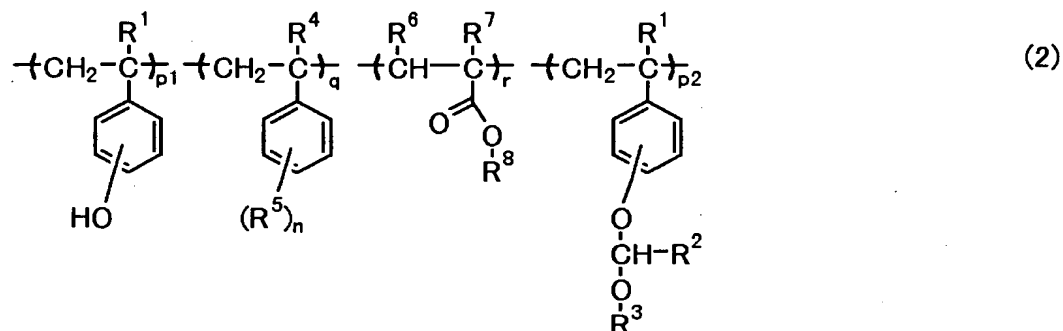


(式中、 $R^2$ 、 $R^3$ は炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を表し、また $R^2$ 、 $R^3$ は互いに結合して環を形成してもよい。 $R^5$ は水素原子、ヒドロキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換可アルコキシ基、又はハロゲン原子を表し、 $R^1$ 、 $R^4$ は水素原子又はメチル基を表し、 $R^6$ 、 $R^7$ は水素原子、メチル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、又はハロゲン原子を表し、 $R^8$ は炭素数4～20の3級アルキル基を表す。また、 $n$ は0又は1～4の正の整数である。 $p$ 、 $r$ は正数、 $q$ は0又は正数である。)

で示される繰り返し単位を有する高分子化合物を酸触媒を用いて脱保護反応を行

うことを特徴とする下記一般式（2）

【化 7】



（式中、 $p_1$  は正数、 $p_2$  は 0 又は正数で、 $p_1 + p_2 = p$  であり、 $R^1 \sim R^8$ 、 $n$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $r$  は上記と同様の意味を示す。）

で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の製造方法。

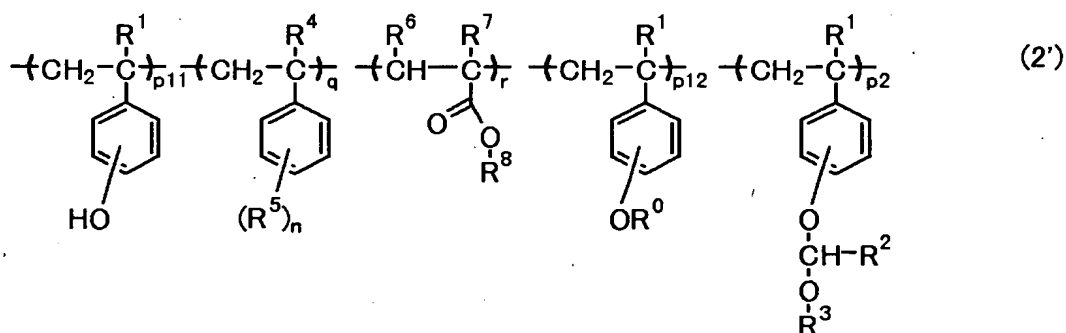
請求項 2：

一般式（1）で示される繰り返し単位を有する高分子化合物がアニオン重合法により得られたものである請求項 1 記載の製造方法。

請求項 3：

請求項 1 又は 2 記載の方法で製造された上記一般式（2）で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基に酸不安定基を導入して、下記一般式（2'）

【化 8】



（式中、 $R^0$  は酸不安定基、 $p_{11}$  は 0 又は正数、 $p_{12}$  は正数で、 $p_{11} + p_{12} = p_1$  であり、 $R^1 \sim R^8$ 、 $n$ 、 $p_1$ 、 $p_2$ 、 $q$ 、 $r$  は上記と同様の意味を示す。）

で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の製造方法。

請求項 4 :

請求項 1、2 又は 3 記載の製造方法で得られた一般式 (2) で示される繰り返し単位を有する高分子化合物を含有するレジスト材料。

請求項 5 :

(A) 有機溶剤

(B) ベース樹脂として請求項 1、2 又は 3 記載の製造方法で得られた一般式 (2) 又は (2') で示される繰り返し単位を有する高分子化合物

(C) 酸発生剤

を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

請求項 6 :

(A) 有機溶剤

(B) ベース樹脂として請求項 1、2 又は 3 記載の製造方法で得られた一般式 (2) 又は (2') で示される繰り返し単位を有する高分子化合物

(C) 酸発生剤

(D) 溶解阻止剤

を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

請求項 7 :

更に、(E) 添加剤として塩基性化合物を配合したことを特徴とする請求項 5 又は 6 記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

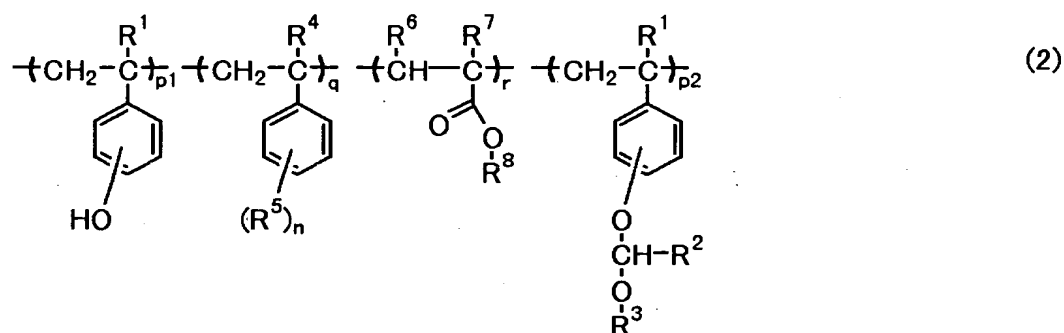
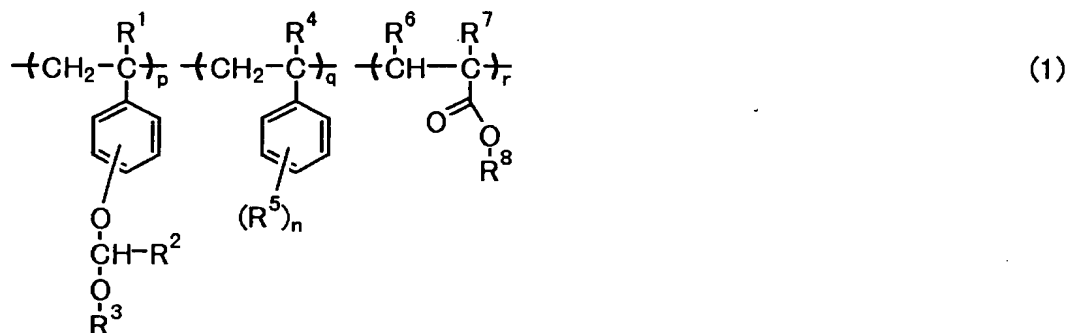
【0012】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明の高分子化合物の製造方法は、下記一般式 (1) で示される繰り返し単位を有する高分子化合物 (以下、単に式 (1) の高分子化合物という) より下記一般式 (2) で示される繰り返し単位を有する高分子化合物 (以下、単に式 (2) の高分子化合物という) を製造する方法に係るものである。

【0013】

【化 9】



(式中、 $R^2$ 、 $R^3$ は炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を表し、また $R^2$ 、 $R^3$ は互いに結合して環を形成してもよい。 $R^5$ は水素原子、ヒドロキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換可アルコキシ基、又はハロゲン原子を表し、 $R^1$ 、 $R^4$ は水素原子又はメチル基を表し、 $R^6$ 、 $R^7$ は水素原子、メチル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、又はハロゲン原子を表し、 $R^8$ は炭素数4～20の3級アルキル基を表す。また、 $n$ は0又は1～4の正の整数である。 $p$ 、 $p_1$ は正数、 $p_2$ は0又は正数で、 $p_1 + p_2 = p$ であり、 $q$ は0又は正数である。)

## 【0014】

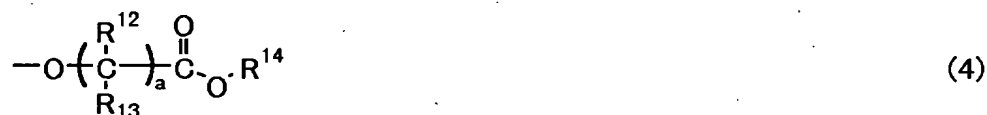
ここで、直鎖状、分岐状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、*iso*-ブチル基、*tert*-ブチル基等を例示できる。また、 $R^2$ 、 $R^3$ がこれらが結合する炭素原子と共に環を形成する場合、3員環から7員環構造が好ましく、具体的には2-フラニルオキシ基、2-ピラニルオキシ基等が挙げられる。

## 【0015】

上記 R<sup>5</sup>において、これらが酸不安定基の機能を示す場合、種々選定されるが、特に下記式(3)、(4)で示される基、炭素数4～20の直鎖状、分岐状又は環状3級アルコキシ基。各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシロキシ基、炭素数4～20のオキソアルコキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基、テトラヒドロフラニルオキシ基又はトリアルキルシロキシ基であることが好ましい。

【0016】

【化10】



(式中、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>は各々独立して水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示し、R<sup>11</sup>は炭素数1～18の酸素原子を介在してもよいアルキル基、アリール基等の1価の炭化水素基、R<sup>9</sup>とR<sup>10</sup>、R<sup>9</sup>とR<sup>11</sup>、R<sup>10</sup>とR<sup>11</sup>とは環を形成してもよく、環を形成する場合はR<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>はそれぞれ炭素数1～18の直鎖状、又は分岐状のアルキレン基を示す。R<sup>14</sup>は炭素数4～40の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。また、aは0又は正数である。)

【0017】

ここで、上記式(3)で示される酸不安定基として、具体的には、酸素原子を介在したメトキシエチル基、エトキシエチル基、n-プロポキシエチル基、iso-プロポキシエチル基、n-ブトキシエチル基、iso-ブトキシエチル基、tert-ブトキシエチル基、シクロヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、1-メトキシ-1-メチルーエチル基、1-エトキシ-1-メチルーエチル基等が挙げられる。一方、上記式(4)の酸不安定基として、例えばtert-ブトキシカルボニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ基、エチルシクロペンチルカルボニルオキシ基、エチルシクロ

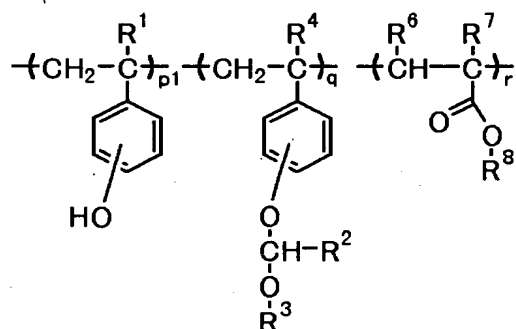
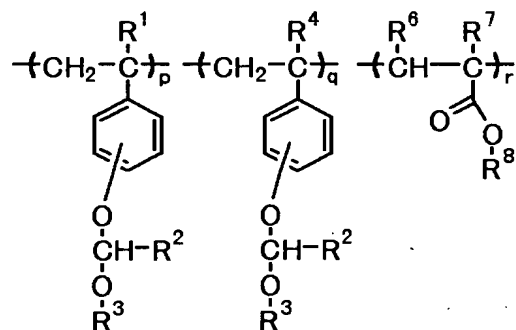
ヘキシルカルボニルオキシ基、メチルシクロペンチルカルボニルオキシ基が挙げられる。また、上記トリアルキルシロキシ基としては、トリメチルシロキシ基等の各アルキル基の炭素数が1～6のものが挙げられる。

【0018】

なお、本発明においては、 $R^5$ が式(3)の酸不安定基であって、 $-OCHR^2-O-R^3$ と一致する場合を含む。この場合、式(1)の高分子化合物に対し、下記のように、その酸不安定基( $-OCHR^2-O-R^3$ )を部分的に脱保護することにより得ることができる。

【0019】

【化11】



【0020】

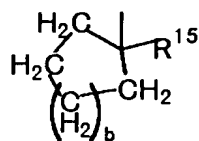
また、上記 $R^6$ 、 $R^7$ において、これらがハロゲン原子を示す場合、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が挙げられる。

【0021】

$R^8$ の3級アルキル基は種々選定されるが、特に下記一般式(5)、(6)で示される基が特に好ましい。

【0022】

## 【化 1 2】



(5)

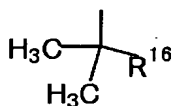
(但し、式中  $\text{R}^{15}$  は、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ビニル基、アセチル基、フェニル基、ベンジル基又はシアノ基であり、 $b$  は 0～3 の整数である。)

## 【0023】

一般式 (5) の環状アルキル基としては、5 員環がより好ましい。具体例としては、1-メチルシクロペンチル、1-エチルシクロペンチル、1-イソプロピルシクロペンチル、1-ビニルシクロペンチル、1-アセチルシクロペンチル、1-フェニルシクロペンチル、1-シアノシクロペンチル、1-メチルシクロヘキシル、1-エチルシクロヘキシル、1-イソプロピルシクロヘキシル、1-ビニルシクロヘキシル、1-アセチルシクロヘキシル、1-フェニルシクロヘキシル、1-シアノシクロヘキシルなどが挙げられる。

## 【0024】

## 【化 1 3】



(6)

(但し、式中  $\text{R}^{16}$  は、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ビニル基、フェニル基、ベンジル基又はシアノ基である。)

## 【0025】

一般式 (6) の具体例としては、*t*-ブチル基、1-ビニルジメチル、1-ベンジルジメチル、1-フェニルジメチル、1-シアノジメチルなどが挙げられる。

## 【0026】

また、更に、レジスト材料の特性を考慮すると、上記式 (2) において、 $p$ 、 $q$ 、 $r$  は正数で、下記式を満足する数である。

## 【0027】

$0 < r / (p + q + r) \leq 0.5$ 、更に好ましくは  $0.05 < r / (p + q + r) \leq 0.40$  である。 $0 < p / (p + q + r) \leq 0.8$ 、更に好ましくは  $0.3 \leq p / (p + q + r) \leq 0.8$  である。 $0 \leq q / (p + q + r) \leq 0.30$  である。

## 【0028】

$r$  及び  $q$  が 0 となり、上記式 (2) の高分子化合物がこの単位を含まない構造となると、アルカリ溶解速度のコントラストがなくなり、解像度が悪くなる。また、 $p$  の割合が多すぎると、未露光部のアルカリ溶解速度が大きくなりすぎる。 $p$ 、 $r$  は正数、 $q$  はその値を上記範囲内で適宜選定することによりパターン寸法制御、パターンの形状コントロールを任意に行うことができる。

## 【0029】

本発明の高分子化合物 (1)、(2) は、それぞれ重量平均分子量 (測定法は後述の通りである) が 1,000~500,000、好ましくは 2,000~30,000 である必要がある。重量平均分子量が小さすぎるとレジスト材料が耐熱性に劣るものとなり、大きすぎるとアルカリ溶解性が低下し、パターン形成後に裾引き現象が生じ易くなってしまう。

## 【0030】

更に、本発明の高分子化合物においては、上記式 (1) 及び (2) の多成分共重合体の分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) が広い場合は低分子量や高分子量のポリマーが存在するために露光後、パターン上に異物が見られたり、パターンの形状が悪化したりする。それ故、パターンルールが微細化するに従ってこのような分子量、分子量分布の影響が大きくなり易いことから、微細なパターン寸法に好適に用いられるレジスト材料を得るには、使用する多成分共重合体の分子量分布は 1.0~1.8、特に 1.0~1.3 と狭分散であることが好ましい。本発明によるアニオン重合法を用いた合成により、分子量分布が 1.0~1.2 と非常に狭分散な高分子化合物 (1) を製造することが可能であり、これにより同じ狭分散の高分子化合物 (2) を製造することが可能である。また、本発明でラジカル重合を用いた場合も、アセトキシ基で保護されたモノマーをラジカル重合する従来法



に比べてより狭分散な高分子化合物(1)を製造することが可能である。

【0031】

上記高分子化合物(2)を合成するには、第一の方法としてはアルコキシアルコキシスチレンモノマーと(メタ)アクリル酸3級エステルモノマー及び必要によりスチレン又はスチレン誘導体モノマーとを、有機溶剤中、ラジカル開始剤を加え加熱重合を行い、得られた高分子化合物(1)を有機溶剤中、酸加水分解を行い、アセタール保護基を脱保護反応し、ヒドロキシスチレンと(メタ)アクリル酸3級エステル単位 $-OCH(R)^2-OR^3$ を部分的又は全部含む多成分共重合体の高分子化合物(2)を得ることができる。重合時に使用する有機溶剤としては、トルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等が例示できる。重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等が例示でき、好ましくは50~80℃に加熱して重合できる。反応時間としては2~100時間、好ましくは5~20時間である。酸加水分解時の触媒としては、シュウ酸、酢酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩等が使用できる。また、反応温度としては-20~100℃、好ましくは20~50℃であり、反応時間としては0.2~100時間、好ましくは0.5~20時間である。第二の方法として、リビングアニオン重合が可能である。脱水処理を行ったアルコキシアルコキシスチレンモノマーと(メタ)アクリル酸3級エステルモノマー及び必要によりスチレン又はスチレン誘導体モノマーと溶媒を用いる。使用する有機溶媒としては、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、ベンゼン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどが挙げられ、これら有機溶媒に、アニオン種を必要量添加し、その後モノマーを添加することで重合を行う。使用するアニオン種としては、有機金属を用い、例としてはアルキルリチウム、アルキルマグネシウムハライド、ナフタレンナトリウム、アルキル化ランタノイド系化合物等が挙げられ、特にブチルリチウムや、ブチルマグネシウムクロライドが好ましい。重合温度としては、-100~30℃の範囲内が好ましく、重合の制御性をよくするためには、-80~10℃がより好ましい。また、脱保護反応はラジ

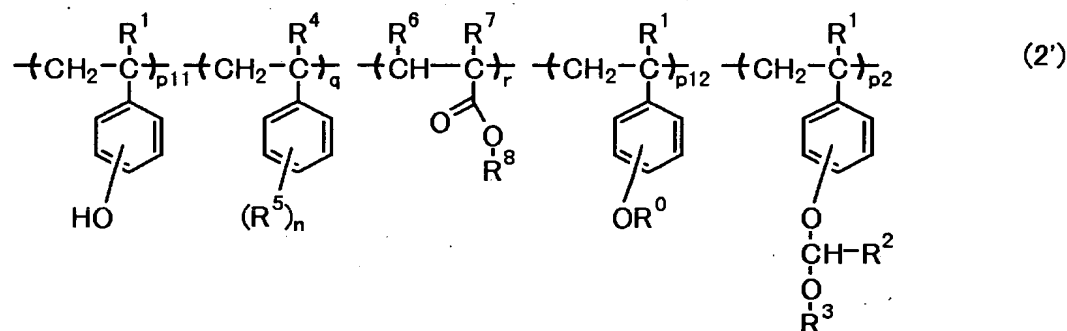
カル重合時と同様の手法を用いることができる。

【0032】

更に、このようにして得られる一般式(2)で示される高分子化合物のフェノール性水酸基の一部又は全部に酸不安定基を導入して、下記一般式(2')で示される繰り返し単位を有する高分子化合物を製造することができる。

【0033】

【化14】



(式中、 $\text{R}^0$ は酸不安定基、 $p11$ は0又は正数、 $p12$ は正数で、 $p11 + p12 = p1$ であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 、 $n$ 、 $p1$ 、 $p2$ 、 $q$ 、 $r$ は上記と同様の意味を示す。)

【0034】

この場合、酸不安定基としては、上記一般式(3)、(4)のものが好ましく、上記のようにして製造した高分子化合物を単離後、フェノール性水酸基部分に対して、一般式(3)、一般式(4)で示される酸不安定基を導入することも可能である。例えば、高分子化合物のフェノール性水酸基をアルケニルエーテル化合物と酸触媒下反応させて、部分的にフェノール性水酸基がアルコキシアルキル基で保護された高分子化合物を得ることが可能である。

【0035】

この時、反応溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、酢酸エチル等の非プロトン性極性溶媒が好ましく、単独でも2種以上混合して使用してもかまわない。触媒の酸としては、塩酸、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、 $p$ -トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、 $p$ -トルエンスルホン酸ピリジニウム塩等が好ましく、その使用量は反応する高分

子化合物のフェノール性水酸基の水素原子をその全水酸基の 1 モルに対して 0. 1 ~ 1 0 モル%であることが好ましい。反応温度としては - 2 0 ~ 1 0 0 °C、好ましくは 0 ~ 6 0 °C であり、反応時間としては 0. 2 ~ 1 0 0 時間、好ましくは 0. 5 ~ 2 0 時間である。

## 【 0 0 3 6 】

また、ハロゲン化アルキルエーテル化合物を用いて、塩基の存在下、高分子化合物と反応させることにより、部分的にフェノール性水酸基がアルコキシアルキル基で保護された高分子化合物を得ることも可能である。

## 【 0 0 3 7 】

この時、反応溶媒としては、アセトニトリル、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒が好ましく、単独でも 2 種以上混合して使用してもかまわない。塩基としては、トリエチルアミン、ピリジン、ジイソプロピルアミン、炭酸カリウム等が好ましく、その使用量は反応する高分子化合物のフェノール性水酸基の水素原子をその全水酸基の 1 モルに対して 1 0 モル%以上であることが好ましい。反応温度としては - 5 0 ~ 1 0 0 °C、好ましくは 0 ~ 6 0 °C であり、反応時間としては 0. 5 ~ 1 0 0 時間、好ましくは 1 ~ 2 0 時間である。

## 【 0 0 3 8 】

更に、上記式 (4) の酸不安定基の導入は、二炭酸ジアルキル化合物又はアルコキシカルボニルアルキルハライドと高分子化合物を、溶媒中において塩基の存在下反応を行うことで可能である。反応溶媒としては、アセトニトリル、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒が好ましく、単独でも 2 種以上混合して使用してもかまわない。

## 【 0 0 3 9 】

塩基としては、トリエチルアミン、ピリジン、イミダゾール、ジイソプロピルアミン、炭酸カリウム等が好ましく、その使用量は元の高分子化合物のフェノール性水酸基の水素原子をその全水酸基の 1 モルに対して 1 0 モル%以上であることが好ましい。

【 0 0 4 0 】

反応温度としては 0 ～ 1 0 0 ℃、好ましくは 0 ～ 6 0 ℃である。反応時間としては 0. 2 ～ 1 0 0 時間、好ましくは 1 ～ 1 0 時間である。

【 0 0 4 1 】

二炭酸ジアルキル化合物としては二炭酸ジ-tert-ブチル、二炭酸ジ-tert-アミル等が挙げられ、アルコキシカルボニルアルキルハライドとしてはtert-ブトキシカルボニルメチルクロライド、tert-アミロキシカルボニルメチルクロライド、tert-ブトキシカルボニルメチルブロマイド、tert-ブトキシカルボニルエチルクロライド等が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

本発明のレジスト材料は、上記方法で得られた高分子化合物 (2) 又は (2') をベース樹脂として使用したものである。この場合、レジスト材料はポジ型でもネガ型でもよいが、化学増幅型、特に化学増幅ポジ型であることが好ましい。

【 0 0 4 3 】

本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料は、

- (A) 有機溶剤
- (B) ベース樹脂として上記製造方法で得られた高分子化合物 (2) 又は (2')
- (C) 酸発生剤

好ましくは

- (D) 溶解阻止剤、及び／又は
- (E) 塩基性化合物

を含有するものが好ましい。

【 0 0 4 4 】

本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料において、(A) 成分の有機溶剤としては、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸シクロヘキシル、酢酸 3-メトキシブチル、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、3-エトキシエチルプロピオネート、3-エトキシメチルプロピオネート、3-メトキシメチルプロピオネート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ジ

アセトンアルコール、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、テトラメチレンスルホン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。特に好ましいものは、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート、乳酸アルキルエステルである。これらの溶剤は単独でも2種以上混合してもよい。好ましい混合溶剤の例はプロピレングリコールアルキルエーテルアセテートと乳酸アルキルエステルである。なお、本発明におけるプロピレングリコールアルキルエーテルアセテートのアルキル基は炭素数1~4のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられるが、中でもメチル基、エチル基が好適である。また、このプロピレングリコールアルキルエーテルアセテートには1, 2置換体と1, 3置換体があり、置換位置の組み合わせで3種の異性体があるが、単独あるいは混合物のいずれの場合でもよい。

## 【0045】

また、上記の乳酸アルキルエステルのアルキル基は炭素数1~4のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられるが、中でもメチル基、エチル基が好適である。

## 【0046】

溶剤としてプロピレングリコールアルキルエーテルアセテートを添加する際には全溶剤に対して50重量%以上とすることが好ましく、乳酸アルキルエステルを添加する際には全溶剤に対して50重量%以上とすることが好ましい。また、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートと乳酸アルキルエステルの混合溶剤を溶剤として用いる際には、その合計量が全溶剤に対して50重量%以上

であることが好ましい。この場合、更に好ましくは、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートを60～95重量%、乳酸アルキルエステルを5～40重量%の割合とすることが好ましい。プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートが少ないと、塗布性劣化等の問題があり、多すぎると溶解性不十分、パーティクル、異物の発生の問題がある。乳酸アルキルエステルが少ないと溶解性不十分、パーティクル、異物の増加等の問題があり、多すぎると粘度が高くなり塗布性が悪くなる上、保存安定性の劣化等の問題がある。

## 【0047】

これら溶剤の添加量は化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂100重量部に対して300～2,000重量部、好ましくは400～1,000重量部であるが、既存の成膜方法で可能な濃度であればこれに限定されるものではない。

## 【0048】

(C) 成分の光酸発生剤としては、高エネルギー線照射により酸を発生する化合物であればいずれでもかまわない。好適な光酸発生剤としてはスルホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニルジアゾメタン、N-スルホニルオキシイミド型酸発生剤等がある。以下に詳述するがこれらは単独或いは2種以上混合して用いることができる。

## 【0049】

スルホニウム塩はスルホニウムカチオンとスルホネートの塩であり、スルホニウムカチオンとしてトリフェニルスルホニウム、(4-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、(3-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(3-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(3-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、(3,4-ジtert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(3,4-ジtert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(3,4-ジtert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ジフェニル(4-チオフェノキシフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリス(

4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシフェニル)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、トリス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、2-ナフチルジフェニルスルホニウム、ジメチル-2-ナフチルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウム、4-メトキシフェニルジメチルスルホニウム、トリメチルスルホニウム、2-オキソシクロヘキシルシクロヘキシルメチルスルホニウム、トリナフチルスルホニウム、トリベンジルスルホニウム等が挙げられ、スルホネートとしては、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、4-(4-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート等が挙げられ、これらの組み合わせのスルホニウム塩が挙げられる。

#### 【0050】

ヨードニウム塩はヨードニウムカチオンとスルホネートの塩であり、ジフェニルヨードニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、4-tert-ブトキシフェニルフェニルヨードニウム、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム等のアリールヨードニウムカチオンとスルホネートとしてトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、4-(4-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート等が挙げられ、これらの組み合わせのヨードニウム塩が挙げられる。

## 【 0 0 5 1 】

スルホニルジアゾメタンとしては、ビス（エチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（1-メチルプロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2-メチルプロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（1, 1-ジメチルエチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（パーフルオロイソプロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（4-メチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2, 4-ジメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2-ナフチルスルホニル）ジアゾメタン、4-メチルフェニルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、tert-ブチルカルボニル-4-メチルフェニルスルホニルジアゾメタン、2-ナフチルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、4-メチルフェニルスルホニル-2-ナフトイルジアゾメタン、メチルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、tert-ブトキシカルボニル-4-メチルフェニルスルホニルジアゾメタン等のビススルホニルジアゾメタンとスルホニルカルボニルジアゾメタンが挙げられる。

## 【 0 0 5 2 】

N-スルホニルオキシイミド型光酸発生剤としては、コハク酸イミド、ナフタレンジカルボン酸イミド、フタル酸イミド、シクロヘキシルジカルボン酸イミド、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸イミド、7-オキサビシクロ[2. 2. 1]-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸イミド等のイミド骨格とトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート等の組み合わせの化合物が挙げられる。

## 【 0 0 5 3 】

ベンゾインスルホネート型光酸発生剤としては、ベンゾイントシレート、ベンゾインメシレート、ベンゾインブタンスルホネート等が挙げられる。



## 【 0 0 5 4 】

ピロガロールトリスルホネート型光酸発生剤としては、ピロガロール、フロログリシン、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノンのヒドロキシル基の全てをトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート等で置換した化合物が挙げられる。

## 【 0 0 5 5 】

ニトロベンジルスルホネート型光酸発生剤としては、2, 4-ジニトロベンジルスルホネート、2-ニトロベンジルスルホネート、2, 6-ジニトロベンジルスルホネートが挙げられ、スルホネートとしては、具体的にトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート等が挙げられる。またベンジル側のニトロ基をトリフルオロメチル基で置き換えた化合物も同様に用いることができる。

## 【 0 0 5 6 】

スルホン型光酸発生剤の例としては、ビス(フェニルスルホニル)メタン、ビス(4-メチルフェニルスルホニル)メタン、ビス(2-ナフチルスルホニル)メタン、2, 2-ビス(フェニルスルホニル)プロパン、2, 2-ビス(4-メチルフェニルスルホニル)プロパン、2, 2-ビス(2-ナフチルスルホニル)プロパン、2-メチル-2-(p-トルエンスルホニル)プロピオフェノン、2-(シクロヘキシルカルボニル)-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、

2, 4-ジメチル-2-(p-トルエンスルホニル)ペンタン-3-オン等が挙げられる。

## 【0057】

グリオキシム誘導体型の光酸発生剤の例としては、ビス-*o*-(p-トルエンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(p-トルエンスルホル)- $\alpha$ -ジフェニルグリオキシム、ビス-*o*-(p-トルエンスルホニル)- $\alpha$ -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-*o*-(p-トルエンスルホニル)-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-*o*-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-*o*-(*n*-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(*n*-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジフェニルグリオキシム、ビス-*o*-(*n*-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-*o*-(*n*-ブタンスルホニル)-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-*o*-(*n*-ブタンスルホニル)-2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-*o*-(メタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(トリフルオロメタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(*tert*-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(パーフルオロオクタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(シクロヘキシルスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(ベンゼンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(*p*-フルオロベンゼンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(*p-tert*-ブチルベンゼンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(キシレンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(カンファースルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム等が挙げられる。

## 【0058】

中でも好ましく用いられる光酸発生剤としては、スルホニウム塩、ビススルホニルジアゾメタン、*N*-スルホニルオキシイミドである。

## 【0059】

ポリマーに用いられる酸不安定基の切れ易さ等により最適な発生酸のアニオンは異なるが、一般的には揮発性がないもの、極端に拡散性の高くないものを選ぶ。この場合好適なアニオンは、ベンゼンスルホン酸アニオン、トルエンスルホン酸アニオン、4-(4-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、2,2,2-トリフルオロエタンスルホン酸アニオン、ノナフルオロブタンスルホン酸アニオン、ヘプタデカフルオロオクタンスルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンである。

【 0 0 6 0 】

本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料における光酸発生剤（Ｃ）の添加量としては、レジスト材料中のベース樹脂１００重量部に対して０～２０重量部、好ましくは１～１０重量部である。上記光酸発生剤（Ｃ）は単独又は２種以上混合して用いることができる。更に露光波長における透過率が低い光酸発生剤を用い、その添加量でレジスト膜中の透過率を制御することもできる。

【 0 0 6 1 】

(D) 成分の溶解阻止剤としては、重量平均分子量が100～1,000で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均10～100モル%の割合で置換した化合物が好ましい。なお、上記化合物の重量平均分子量は100～1,000、好ましくは150～800である。溶解阻止剤の配合量は、ベース樹脂100重量部に対して0～50重量部、好ましくは5～50重量部、より好ましくは10～30重量部であり、単独又は2種以上を混合して使用できる。配合量が少ないと解像性の向上がない場合があり、多すぎるとパターンの膜減りが生じ、解像度が低下する傾向がある。

【 0 0 6 2 】

このような好適に用いられる（D）成分の溶解阻止剤の例としては、ビス（４－（２’－テトラヒドロピラニルオキシ）フェニル）メタン、ビス（４－（２’－テトラヒドロフラニルオキシ）フェニル）メタン、ビス（４－tert-ブトキシフェニル）メタン、ビス（４－tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル）メタン等が挙げられる。

ル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)  
 メタン、ビス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、ビス(4-  
 (1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、2,2-ビス(4'-(  
 2''-テトラヒドロピラニルオキシ))プロパン、2,2-ビス(4'-(2  
 ''-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4'  
 -tert-ブトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-tert-ブ  
 トキシカルボニルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-tert-ブ  
 トキシカルボニルメチルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-(1  
 ''-エトキシエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-(1''  
 -エトキシプロピルオキシ)フェニル)プロパン、4,4-ビス(4'-(2'  
 '-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)吉草酸tertブチル、4,4-  
 ビス(4'-(2''-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)吉草酸ter  
 tブチル、4,4-ビス(4'-tert-ブトキシフェニル)吉草酸tert  
 ブチル、4,4-ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)吉  
 草酸tertブチル、4,4-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチ  
 ルオキシフェニル)吉草酸tertブチル、4,4-ビス(4'-(1''-エ  
 トキシエトキシ)フェニル)吉草酸tertブチル、4,4-ビス(4'-(1  
 ''-エトキシプロピルオキシ)フェニル)吉草酸tertブチル、トリス(4  
 -(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(2  
 '-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-tert-  
 ブトキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシ  
 フェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシメチルフ  
 エニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、  
 トリス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、1,1,2  
 -トリス(4'-(2''-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)エタン、  
 1,1,2-トリス(4'-(2''-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル  
 )エタン、1,1,2-トリス(4'-tert-ブトキシフェニル)エタン、  
 1,1,2-トリス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)エ  
 タン、1,1,2-トリス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ

フェニル) エタン、1, 1, 2-トリス (4' - (1' -エトキシエトキシ) フェニル) エタン、1, 1, 2-トリス (4' - (1' -エトキシプロピルオキシ) フェニル) エタン等が挙げられる。

## 【0063】

(E) 成分の塩基性化合物は、光酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適しており、このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる。

## 【0064】

このような (E) 成分の塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

## 【0065】

具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、*tert*-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、*N,N*-ジメチルメチレンジアミン、*N,N*-ジメチルエチレンジアミン、*N,N*-ジメチルテトラエチレンペンタ

ミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-*sec*-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

## 【0066】

また、混成アミン類としては、例えば、ジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えば、アニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、N, N-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（*p*-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えば、ピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えば、オキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えば、チアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えば、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えば、ピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えば、ピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジ

ン誘導体（例えば、ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-（1-ブチルペンチル）ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリジン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-（1-エチルプロピル）ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等）、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えば、キノリン、3-キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

#### 【0067】

更に、カルボキシル基を有する含窒素化合物としては、例えば、アミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えば、ニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン等）などが例示され、スルホン基を有する含窒素化合物として、3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、

N, N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル) モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル) ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル) ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ) エチル] ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル) ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル) フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル) イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

## 【0068】

更に下記一般式 (B) - 1 で示される塩基性化合物から選ばれる 1 種又は 2 種以上を添加することもできる。

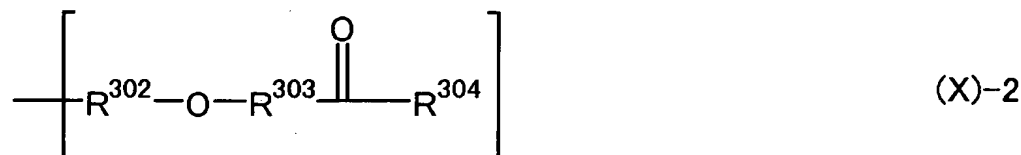


式中、 $n = 1, 2$  又は  $3$  である。側鎖  $X$  は同一でも異なってもよく、下記一般式 (X) - 1 ~ (X) - 3 で表すことができる。側鎖  $Y$  は同一又は異種の、水素原子又は直鎖状、分岐状又は環状の炭素数  $1 \sim 20$  のアルキル基を示し、エーテル基もしくはヒドロキシル基を含んでもよい。また、 $X$  同士が結合して環を形成してもよい。

## 【0069】



【化 15】



【0070】

ここで、 $\text{R}^{300}$ 、 $\text{R}^{302}$ 、 $\text{R}^{305}$ は炭素数1～4の直鎖状、又は分岐状のアルキレン基であり、 $\text{R}^{301}$ 、 $\text{R}^{304}$ は水素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラク톤環を1あるいは複数含んでいてもよい。

【0071】

$\text{R}^{303}$ は単結合、又は炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、 $\text{R}^{306}$ は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラク톤環を1あるいは複数含んでいてもよい。

【0072】

一般式(B)-1で表される化合物は、具体的には下記に例示される。

トリス(2-メトキシメトキシエチル)アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-{2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサ-1, 10-ジアザピシクロ[8.8.8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-

テトラオキサー-1, 10-ジアザビシクロ [8. 5. 5] エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサー-7, 16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4、1-アザ-15-クラウン-5、1-アザ-18-クラウン-6、トリス (2-フォルミルオキシエチル) アミン、トリス (2-ホルミルオキシエチル) アミン、トリス (2-アセトキシエチル) アミン、トリス (2-プロピオニルオキシエチル) アミン、トリス (2-ブチリルオキシエチル) アミン、トリス (2-イソブチリルオキシエチル) アミン、トリス (2-バレリルオキシエチル) アミン、トリス (2-ピバロイルオキシエチル) アミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- (アセトキシアセトキシ) エチルアミン、トリス (2-メトキシカルボニルオキシエチル) アミン、トリス (2-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル) アミン、トリス [2- (2-オキソプロポキシ) エチル] アミン、トリス [2- (メトキシカルボニルメチル) オキシエチル] アミン、トリス [2- (tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ) エチル] アミン、トリス [2- (シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ) エチル] アミン、トリス (2-メトキシカルボニルエチル) アミン、トリス (2-エトキシカルボニルエチル) アミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- (メトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- (メトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- (エトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- (エトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- (2-メトキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- (2-メトキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- (2-ヒドロキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- (2-アセトキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- [ (メトキシカルボニル) メトキシカルボニル] エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- [ (メトキシカルボニル) メトキシカルボニル] エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- (2-オキソプロポキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキ

シエチル) 2 - (2 - オキソプロポキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - (テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - (テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - [ (2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) オキシカルボニル] エチルアミン、N, N - ビス (2 - アセトキシエチル) 2 - [ (2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) オキシカルボニル] エチルアミン、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 2 - (4 - ヒドロキシブトキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - ホルミルオキシエチル) 2 - (4 - ホルミルオキシブトキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - ホルミルオキシエチル) 2 - (2 - ホルミルオキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N - ビス (2 - メトキシエチル) 2 - (メトキシカルボニル) エチルアミン、N - (2 - ヒドロキシエチル) ビス [2 - (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N - (2 - アセトキシエチル) ビス [2 - (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N - (2 - ヒドロキシエチル) ビス [2 - (エトキシカルボニル) エチル] アミン、N - (2 - アセトキシエチル) ビス [2 - (エトキシカルボニル) エチル] アミン、N - (3 - ヒドロキシ - 1 - プロピル) ビス [2 - (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N - (3 - アセトキシ - 1 - プロピル) ビス [2 - (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N - (2 - メトキシエチル) ビス [2 - (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N - ブチルビス [2 - (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N - ブチルビス [2 - (2 - メトキシエトキシカルボニル) エチル] アミン、N - メチルビス (2 - アセトキシエチル) アミン、N - エチルビス (2 - アセトキシエチル) アミン、N - メチルビス (2 - ピバロイルオキシキシエチル) アミン、N - エチルビス [2 - (メトキシカルボニルオキシ) エチル] アミン、N - エチルビス [2 - (tert - ブトキシカルボニルオキシ) エチル] アミン、トリス (メトキシカルボニルメチル) アミン、トリス (エトキシカルボニルメチル) アミン、N - ブチルビス (メトキシカルボニルメチル) アミン、N - ヘキシルビス (メトキシカルボニルメチル) アミン、 $\beta$  - (ジエチルアミノ) -  $\delta$  - バレロラクトンを例示できるが、これらに制限されない。

## 【 0 0 7 3 】

なお、塩基性化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができ、その配合量は、レジスト材料中のベース樹脂100重量部に対して0～2重量部、特に0.01～1重量部を混合したものが好適である。配合量が2重量部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

## 【 0 0 7 4 】

本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料中には、更に、塗布性を向上させるための界面活性剤を加えることができる。

## 【 0 0 7 5 】

界面活性剤の例としては、特に限定されるものではないが、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステリアルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレインエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルのノニオン系界面活性剤、エフトップEF301, EF303, EF352（トーケムプロダクツ）、メガファックF171, F172, F173（大日本インキ化学工業）、フロラードFC430, FC431（住友スリーエム）、アサヒガードAG710, サーフロンS-381, S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106、サーフィノールE1004, KH-10, KH-20, KH-30, KH-40（旭硝子）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341, X-70-092, X-70-093（信越化学工業）、アクリル酸系又はメタクリル酸系ポリフロ-No. 75, No. 95（共栄社油脂化学工業）が

挙げられ、中でもFC430、サーフロンS-381、サーフィノールE1004、KH-20、KH-30が好適である。これらは単独あるいは2種以上の組み合わせで用いることができる。

## 【0076】

本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料中の界面活性剤の添加量としては、レジスト材料組成物中のベース樹脂100重量部に対して2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

## 【0077】

本発明の(A)有機溶剤と、(B)上記一般式(2)で示される高分子化合物と、(C)酸発生剤を含む化学増幅ポジ型レジスト材料を種々の集積回路製造に用いる場合は、特に限定されないが、公知のリソグラフィ技術を用いることができる。

## 【0078】

集積回路製造用の基板(Si, SiO<sub>2</sub>, SiN, SiON, TiN, WSi, BPSG, SOG, 有機反射防止膜等)上にスピコート、ロールコート、フローコート、ディップコート、スプレーコート、ドクターコート等の適当な塗布方法により塗布膜厚が0.1~2.0 $\mu$ mとなるように塗布し、ホットプレート上で60~150℃、1~10分間、好ましくは80~120℃、1~5分間ブリベークする。次いで、紫外線、遠紫外線、電子線、X線、エキシマレーザー、 $\gamma$ 線、シンクロトロン放射線などから選ばれる光源、好ましくは300nm以下の露光波長で目的とするパターンを所定のマスクを通じて露光を行う。露光量は1~200mJ/cm<sup>2</sup>程度、好ましくは10~100mJ/cm<sup>2</sup>程度となるように露光することが好ましい。ホットプレート上で60~150℃、1~5分間、好ましくは80~120℃、1~3分間ポストエクスポージャベーク(PEB)する。

## 【0079】

更に、0.1~5%、好ましくは2~3%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、0.1~3分間、好ましくは0.5~2分間、浸漬(dip)法、パドル(puddle)法、スプレ

ー (s p r a y) 法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明のレジスト材料は、特に高エネルギー線の中でも 193 ~ 254 nm の遠紫外線、157 nm の真空紫外線、電子線、軟 X 線、X 線、エキシマレーザー、 $\gamma$  線、シンクロトロン放射線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

## 【0080】

## 【実施例】

以下、合成例、比較合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

## 【0081】

## 〔合成例 1〕

2 L のフラスコに p-エトキシエトキシスチレン 65.1 g、メタクリル酸 t-ブチルエステル 23.1 g、溶媒としてトルエンを 140 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 $-70^{\circ}\text{C}$  まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) を 3.4 g 加え、 $60^{\circ}\text{C}$  まで昇温後、20 時間反応させた。この反応溶液に、メタノール 240 mL、水 30 mL の混合溶液を滴下混合後 15 分間攪拌し、2 時間静置後、下層 (ポリマー層) を分離した。得られたポリマー層を濃縮し、テトラヒドロフラン 480 mL、メタノール 360 mL、シュウ酸 1.8 g を加え、 $40^{\circ}\text{C}$  に加温し、20 時間脱保護反応を行い、ピリジン 20 g を用いて中和した。反応溶液を濃縮後、アセトン 0.3 L に溶解し、水 5.0 L の溶液中に沈殿させ、洗浄し、得られた白色固体を濾過後、 $40^{\circ}\text{C}$  で減圧乾燥し、白色重合体 57 g を得た。

## 【0082】

得られた重合体を  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -NMR、及び、GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

ヒドロキシスチレン：メタクリル酸 t-ブチルエステル = 66.0 : 34.0

重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 1 6, 9 0 0

分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 1. 5 7

これを (poly-A) とする。

【0083】

〔合成例 2〕

2 L のフラスコに p-エトキシエトキシスチレン 5 9. 1 g、メタクリル酸 1-エチルシクロペンチルエステル 2 0. 9 g、溶媒としてトルエンを 1 4 0 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 $-70^{\circ}\text{C}$  まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として AIBN を 3. 4 g 加え、 $60^{\circ}\text{C}$  まで昇温後、2 0 時間反応させた。この反応溶液に、メタノール 2 4 0 mL、水 3 0 mL の混合溶液を滴下混合後 1 5 分間攪拌し、2 時間静置後、下層 (ポリマー層) を分離した。得られたポリマー層を濃縮し、テトラヒドロフラン 4 8 0 mL、メタノール 3 6 0 mL、シュウ酸 1. 8 g を加え、 $40^{\circ}\text{C}$  に加温し、2 0 時間脱保護反応を行い、ピリジン 2 0 g を用いて中和した。反応溶液を濃縮後、アセトン 0. 3 L に溶解し、水 5. 0 L の溶液中に沈殿させ、洗浄し、得られた白色固体を濾過後、 $40^{\circ}\text{C}$  で減圧乾燥し、白色重合体 5 3 g を得た。

【0084】

得られた重合体を  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -NMR、及び、GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

ヒドロキシスチレン：メタクリル酸 1-エチルシクロペンチルエステル = 7 2. 5 : 2 7. 5

重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 1 7, 1 0 0

分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 1. 5 6

これを (poly-B) とする。

【0085】

〔合成例 3〕

2 L のフラスコに p-エトキシエトキシスチレン 5 8. 7 g、スチレン 3. 8 g、メタクリル酸 1-エチルシクロペンチルエステル 1 7. 5 g、溶媒としてト

ルエンを140 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 $-70^{\circ}\text{C}$ まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBNを3.4 g加え、 $60^{\circ}\text{C}$ まで昇温後、20時間反応させた。この反応溶液に、メタノール240 mL、水30 mLの混合溶液を滴下混合後15分間攪拌し、2時間静置後、下層（ポリマー層）を分離した。得られたポリマー層を濃縮し、テトラヒドロフラン480 mL、メタノール360 mL、シュウ酸1.8 gを加え、 $40^{\circ}\text{C}$ に加温し、20時間脱保護反応を行い、ピリジン20 gを用いて中和した。反応溶液を濃縮後、アセトン0.3 Lに溶解し、水5.0 Lの溶液中に沈殿させ、洗浄し、得られた白色固体を濾過後、 $40^{\circ}\text{C}$ で減圧乾燥し、白色重合体59 gを得た。

## 【0086】

得られた重合体を $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

ヒドロキシスチレン：スチレン：メタクリル酸1-エチルシクロペンチルエステル=73.5：5.5：21.0

重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 15,900

分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 1.53

これを (poly-C) とする。

## 【0087】

## [合成例4]

2 Lのフラスコにp-エトキシエトキシスチレン65.6 g、メタクリル酸1-エチルシクロペンチルエステル14.4 g、溶媒としてトルエンを140 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 $-70^{\circ}\text{C}$ まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBNを3.4 g加え、 $60^{\circ}\text{C}$ まで昇温後、20時間反応させた。この反応溶液に、メタノール240 mL、水30 mLの混合溶液を滴下混合後15分間攪拌し、2時間静置後、下層（ポリマー層）を分離した。得られたポリマー層を濃縮し、テトラヒドロフラン480 mL、メタノール360 mL、酢酸2.0 gを加え、反応温度 $20^{\circ}\text{C}$



に調製し、38時間反応させて、部分的脱保護反応を行い、ピリジン20gを用いて中和した。反応溶液を濃縮後、アセトン0.3Lに溶解し、水5.0Lの溶液中に沈殿させ、洗浄し、得られた白色固体を濾過後、40℃で減圧乾燥し、白色重合体62gを得た。

## 【0088】

得られた重合体を $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

ヒドロキシスチレン：エトキシエトキシスチレン：メタクリル酸1-エチルシクロペンチルエステル=71.8：9.9：18.3

重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 16,800

分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 1.52

これを (poly-D) とする。

## 【0089】

## [合成例5]

2Lのフラスコ反応容器を減圧乾燥した後、窒素雰囲気下、蒸留脱水処理を行ったテトラヒドロフラン溶液1,500gを注入、-75℃まで冷却する、その後s-ブチルリチウム(シクロヘキサン溶液：1N)を14.5g注入し、金属ナトリウムを用いて蒸留脱水処理を行ったp-エトキシエトキシスチレンを96.4g滴下注入する。このとき反応溶液の内温が-65℃以上にならないように注意する。30分間反応後、水素化カルシウムを用いて、蒸留脱水処理を行ったメタクリル酸t-ブチルエステルを43.6g滴下注入し、滴下終了後2時間かけて0℃まで昇温しつつ反応させる。この後メタノール10gを注入し、反応を停止させる。反応溶液を室温まで昇温し、得られた反応溶液を減圧濃縮し、メタノール800gを注入攪拌、静置後、上層のメタノール層を取り除く、この操作を3回繰り返し、金属Liを取り除く。下層のポリマー溶液を濃縮し、テトラヒドロフラン840mL、メタノール630mL、シュウ酸3.2gを加え、40℃に加温し、20時間脱保護反応を行い、ピリジン35gを用いて中和した。反応溶液を濃縮後、アセトン0.6Lに溶解し、水7.0Lの溶液中に沈殿させ、

洗浄し、得られた白色固体を濾過後、40℃で減圧乾燥し、白色重合体111gを得た。

## 【0090】

得られた重合体を $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

ヒドロキシシスチレン：メタクリル酸t-ブチルエステル=62.6：37.4

重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 15,800

分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 1.08

これを (poly-E) とする。

## 【0091】

## [合成例6]

2Lのフラスコ反応容器を減圧乾燥した後、窒素雰囲気下、蒸留脱水処理を行ったテトラヒドロフラン溶液1,500gを注入、-75℃まで冷却する、その後s-ブチルリチウム（シクロヘキサン溶液：1N）を14.5g注入し、金属ナトリウムを用いて蒸留脱水処理を行ったp-エトキシエトキシシスチレンを99.5g滴下注入する、このとき反応溶液の内温が-65℃以上にならないように注意する。30分間反応後、金属ナトリウムを用いて、蒸留脱水処理を行ったメタクリル酸1-エチルシクロペンチルエステルを40.4g滴下注入し、滴下終了後2時間かけて0℃まで昇温しつつ反応させる。この後メタノール10gを注入し、反応を停止させる。反応溶液を室温まで昇温し、得られた反応溶液を減圧濃縮し、メタノール800gを注入攪拌、静置後、上層のメタノール層を取り除く、この操作を3回繰り返し、金属Liを取り除く。下層のポリマー溶液を濃縮し、テトラヒドロフラン840mL、メタノール630mL、シュウ酸3.2gを加え、40℃に加温し、20時間脱保護反応を行い、ピリジン35gを用いて中和した。反応溶液を濃縮後、アセトン0.6Lに溶解し、水7.0Lの溶液中に沈殿させ、洗浄し、得られた白色固体を濾過後、40℃で減圧乾燥し、白色重合体101gを得た。

## 【0092】

得られた重合体を $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

#### 共重合組成比

ヒドロキシスチレン：メタクリル酸1-エチルシクロペンチルエステル=70.8:29.2

重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 16,700

分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 1.09

これを (poly-F) とする。

#### 【0093】

##### [比較合成例1]

2 Lのフラスコにアセトキシスチレン53.9 g、メタクリル酸t-ブチルエステル26.1 g、溶媒としてトルエンを140 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 $-70^\circ\text{C}$ まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBNを3.4 g加え、 $60^\circ\text{C}$ まで昇温後、20時間反応させた。この反応溶液を1/2まで濃縮し、メタノール4.5 L、水0.5 Lの混合溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、 $60^\circ\text{C}$ で減圧乾燥し、白色重合体76.3 gを得た。このポリマーをメタノール0.5 L、テトラヒドロフラン1.0 Lに再度溶解し、トリエチルアミン70 g、水15 gを加え、脱保護反応を行い、酢酸を用いて中和した。反応溶液を濃縮後、アセトン0.5 Lに溶解し、上記と同様の沈殿、濾過、乾燥を行い、白色重合体58.0 gを得た。

#### 【0094】

得られた重合体を $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

#### 共重合組成比

ヒドロキシスチレン：メタクリル酸t-ブチルエステル=65.2:34.8

重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 15,600

分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 1.87

これを (poly-G) とする。

## 【0095】

## 〔比較合成例2〕

2 Lのフラスコにアセトキシスチレン 54.9 g、メタクリル酸1-エチルシクロペンチルエステル 25.1 g、溶媒としてトルエンを140 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 $-70^{\circ}\text{C}$ まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBNを3.1 g加え、 $60^{\circ}\text{C}$ まで昇温後、20時間反応させた。この反応溶液を1/2まで濃縮し、メタノール 4.5 L、水 0.5 Lの混合溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、 $60^{\circ}\text{C}$ で減圧乾燥し、白色重合体 77.1 gを得た。このポリマーをメタノール 0.5 L、テトラヒドロフラン 1.0 Lに再度溶解し、トリエチルアミン 70 g、水 15 gを加え、脱保護反応を行い、酢酸を用いて中和した。反応溶液を濃縮後、アセトン 0.5 Lに溶解し、上記と同様の沈殿、濾過、乾燥を行い、白色重合体 58.6 gを得た。

## 【0096】

得られた重合体を $^{13}\text{C}$ 、 $^1\text{H}$ -NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

ヒドロキシスチレン：メタクリル酸1-エチルシクロペンチルエステル = 71.5 : 28.5

重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 16,300

分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 1.89

これを (poly-H) とする。

## 【0097】

## 〔実施例、比較例〕

表1、2に示すレジスト材料を調製した。そのとき、表1、2に挙げるレジスト材料の高分子化合物は上記合成例、比較合成例に示した poly-A~H を使用し、他の組成物成分は次の通りで行った。

PAG1：トリフェニルスルホニウム4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート

PAG 2 : ( 4 - t e r t - ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム 1 0 -  
カンファースルホネート

PAG 3 : ビス ( シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン

PAG 4 : ビス ( 2 , 4 - ジメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン

溶解阻止剤 A : ビス ( 4 - ( 2 ' - テトラヒドロピラニルオキシ) フェニル) メ  
タン

塩基性化合物 A : トリス ( 2 - メトキシエチル) アミン

界面活性剤 A : FC - 4 3 0 ( 住友スリーエム社製)

界面活性剤 B : サーフロン S - 3 8 1 ( 旭硝子社製)

溶剤 A : プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

溶剤 B : 乳酸エチル

【 0 0 9 8 】

【 表 1 】

組成(重量部)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
poly-A	80	—	—	—
poly-B	—	80	—	—
poly-C	—	—	80	—
poly-D	—	—	—	80
PAG1	2	2	2	1
PAG2	1	1	1	1
PAG3	—	—	—	0. 5
PAG4	—	—	—	0. 5
溶解阻止剤A	—	—	—	—
塩基性化合物A	0. 2	0. 2	0. 2	0. 2
界面活性剤A	0. 07	0. 07	0. 07	0. 07
界面活性剤B	0. 07	0. 07	0. 07	0. 07
溶剤A	300	300	300	300
溶剤B	130	130	130	130

【 0 0 9 9 】

【表 2】

組成(重量部)	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
poly-E	80	—	—	—
poly-F	—	80	—	—
poly-G	—	—	80	—
poly-H	—	—	—	80
PAG1	2	2	2	2
PAG2	1	1	1	1
PAG3	—	—	—	—
PAG4	—	—	—	—
溶解阻止剤A	—	—	—	—
塩基性化合物A	0.2	0.2	0.2	0.2
界面活性剤A	0.07	0.07	0.07	0.07
界面活性剤B	0.07	0.07	0.07	0.07
溶剤A	300	300	300	300
溶剤B	130	130	130	130

## 【0100】

得られたレジスト材料を0.2  $\mu\text{m}$ のテフロン製フィルターで濾過した後、このレジスト液をシリコンウエハー上へスピンコーティングし、0.6  $\mu\text{m}$ に塗布した。

## 【0101】

次いで、このシリコンウエハーを100℃のホットプレート上で90秒間ベークした。更に、エキシマレーザーステッパー（ニコン社、NSR2005EX NA=0.5）を用いて露光し、110℃で90秒間ベーク（PEB：post exposure bake）を施し、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で現像を行うと、ポジ型のパターン（実施例1～6、比較例1，2）を得ることができた。

## 【0102】

得られたレジストパターンを次のように評価した。

レジストパターン評価方法：

0.18  $\mu\text{m}$ のラインアンドスペースのトップとボトムを1：1で解像する露光量を最適露光量（感度：Eop）として、この露光量における分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レジストの解像度とした。また、解像したレジストパターンの形状は、走査型電子顕微鏡を用いてレジスト断面を観察した

。更に、パターン上のラインエッジラフネスも同時に観測し、ラフネス（表面荒れ）が少ないパターンは良好、やや多いパターンはやや不良、かなり多いパターンは不良とした。

なお、レジストのPED安定性は、最適露光量で露光後、24時間の放置後PEB（post exposure bake）を行い、線幅の変動値で評価した。この変動値が少ないほどPED安定性に富む。

レジストパターン評価結果を表3に示す。

【0103】

【表3】

	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 ( $\mu$ m)	プロファイル 形状	24時間後PED の寸法安定性 (nm)	ラインエッジ ラフネス	分子量分布
実施例1	33	0.17	テーパーぎみ	-7	やや不良	1.57
実施例2	27	0.15	矩形	-8	やや不良	1.56
実施例3	29	0.15	矩形	-8	やや不良	1.53
実施例4	26	0.15	矩形	-10	不良	1.52
実施例5	34	0.14	矩形	-7	良好	1.08
実施例6	28	0.13	矩形	-8	良好	1.09
比較例1	33	0.18	テーパーぎみ	-9	不良	1.87
比較例2	26	0.17	矩形	-11	不良	1.89

【0104】

【発明の効果】

本発明の方法によって得られた高分子化合物は、その分子量分布が従来の製造方法で得られるものよりも狭く、また、これら高分子化合物をベース樹脂としてレジスト材料に配合することにより、レジスト膜の溶解コントラスト、解像性が高く、露光余裕度があり、プロセス適応性に優れ、露光後のパターン形状が良好であり、ラインエッジラフネスが少ない特性を示す。特に超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適な化学増幅型レジスト材料等のレジスト材料を与えることが可能である。

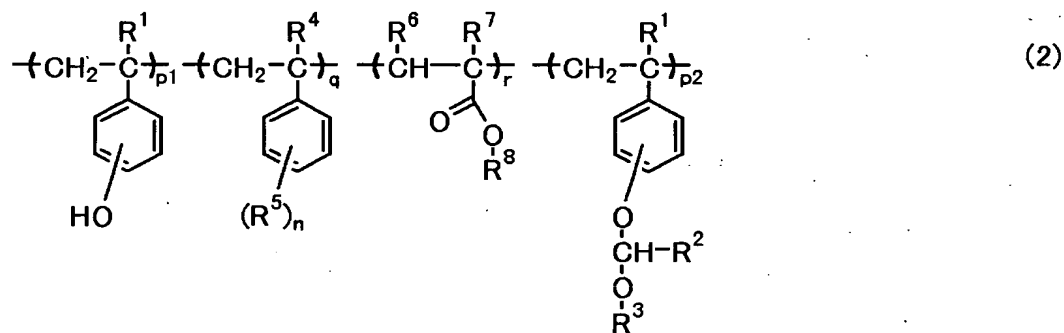
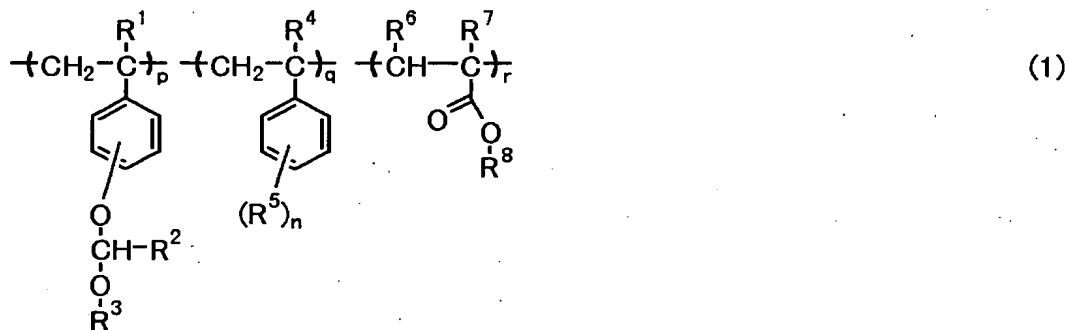
【書類名】

要約書

【要約】

【解決手段】 下記式(1) ( $R^2$ 、 $R^3$ はアルキル基、 $R^5$ は水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、置換可アルコキシ基、又はハロゲン原子、 $R^1$ 、 $R^4$ は水素原子又はメチル基、 $R^6$ 、 $R^7$ は水素原子、メチル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、又はハロゲン原子、 $R^8$ は3級アルキル基、 $n$ は0又は1~4の正の整数、 $p$ 、 $r$ は正数、 $q$ は0又は正数である。)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物を酸触媒を用いて脱保護反応を行う下記式(2)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の製造方法。

【化1】



【効果】 本発明の方法によって得られた高分子化合物は、その分子量分布が従来の製造方法で得られるものよりも狭く、これをベース樹脂としてレジスト材料に配合することにより、レジスト膜の溶解コントラスト、解像性が高く、露光余裕度があり、プロセス適応性に優れ、露光後のパターン形状が良好であり、ラインエッジラフネスが少ない特性を示す。

【選択図】 なし



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日	1990年 8月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区大手町二丁目6番1号
氏 名	信越化学工業株式会社